

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁 (JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報 (A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003-176123 (P2003-176123 A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003 - 176123 (P2003 - 176123A )
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年6月24日 (2003. 6. 24)	Heisei 15 year June 24 day (2003.6 . 24)

## Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年6月24日 (2003. 6. 24)	Heisei 15 year June 24 day (2003.6 . 24)

## Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
シリカ分散液	SILICA DISPERSION
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C01B 33/141	C01B 33/141
33/145	33/145
【FI】	[FI]
C01B 33/141	C01B 33/141
33/145	33/145
【請求項の数】	[Number of Claims]
2	2
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
6	6
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
4G072	4 G072
【Fターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
4G072 AA28 CC01 CC02 DD06 EE01 EE05 EE06 GG02 HH18 LL06 LL11 UU30	4 G072 AA28 CC01 CC02 DD06 EE01 EE05 EE06 GG02 HH18 LL06 LL11 UU30

## Filing

【審査請求】	[Request for Examination]
--------	---------------------------

**JP2003176123A**

**2003-6-24**

有

Possession

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2002-277183(P2002-277183)

Japan Patent Application 2002 - 277183 (P2002 - 277183 )

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成8年9月12日(1996. 9. 12)

1996 September 12 days (1996.9 . 12)

(62)【分割の表示】

(62) [Divisional Parent]

特願平8-242380の分割

Division of Japan Patent Application Hei 8 - 242380

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願平7-234377

Japan Patent Application Hei 7 - 234377

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平成7年9月12日(1995. 9. 12)

1995 September 12 days (1995.9 . 12)

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP )

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003182

3,182

【氏名又は名称】

[Name]

株式会社トクヤマ

**TOKUYAMA CORPORATION (DB 69-057-1716 )**

【住所又は居所】

[Address]

山口県徳山市御影町1番1号

Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

加藤 寛

Kato Hiroshi

【住所又は居所】

[Address]

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ  
内

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho  
1 - 1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

石津 賢一

Ishizu Kenichi

【住所又は居所】

[Address]

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ  
内

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho  
1 - 1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716 )

JP2003176123A

2003-6-24

(72)【発明者】

【氏名】

河野 博之

【住所又は居所】

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ  
内

**Abstract**

(57)【要約】

【課題】

乾式シリカを原料に、研磨剤やコート剤の原料として有用な、安定性の高い新規のシリカ分散液を提供する。

【解決手段】

平均粒子径 100nm 未満(好ましくは 80nm 以下)の粉砕乾式シリカ粒子 5~30 重量%を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液であり、0.2~100  $\mu$  m の範囲の乾式シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカスラリーを対向衝突させることによって平均粒子径 100nm 未満に粉砕することによって、得ることができる。

**Claims**

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径 100nm 未満の粉砕乾式シリカ粒子 5~30 重量%を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液。

【請求項 2】

pH が 8 以上である請求項 1 記載のシリカ分散液。

**Specification**

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリカ分散液に関する。

さらに詳しくは、乾式シリカを原料に、研磨剤やコート剤の原料として有用な、安定性の高い新規のシリカ分散液を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

(72) [Inventor]

[Name]

Kawano Hiroyuki

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho  
1 - 1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716 )

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

dry type silica dispersion of novel where useful, stability is high as starting material of abrasive and coating agent is offered to starting material.

[Means to Solve the Problems]

Dispersing pulverization dry type silica particle 5~30 weight% of (preferably 80 nm or less ) under average particle diameter 100 nm to the polar solvent, with silica dispersion which becomes, dispersing dry type silica particle of range of 0.2 - 100  $\mu$  m to polar solvent, it can acquire silica slurry which becomes under average particle diameter 100 nm it pulverizes with , it opposes collides with .

[Claim(s)]

[Claim 1]

Dispersing pulverization dry type silica particle 5~30 weight% under average particle diameter 100 nm to polar solvent, the silica dispersion. which becomes

[Claim 2]

silica dispersion. which is stated in Claim 1 where pH is 8 or more

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention regards silica dispersion.

Furthermore details dry type silica in starting material, are something which offers silica dispersion of novel where useful, stability is high as starting material of the abrasive and coating agent.

【0002】

[Prior Art]

従来、シリコンに代表される半導体ウェハーを研磨するときや IC 製造工程中で絶縁層などを研磨するために、研磨剤としてシリカ分散液が使われている。

【0003】

また、従来より、メガネレンズなどのプラスチック用ハードコート剤、インクジェット用の紙や OHP 用コート剤、さらには、各種フィルムのアンチブロッキング剤、ガラス繊維等の接着助剤、エマルジョンやワックス等の安定剤としてもシリカ分散液が原料として使用されている。

【0004】

このようなシリカ分散液としては、珪酸ソーダを原料としたコロイダルシリカが代表的であった。

即ち、コロイダルシリカは、液相中で合成し、乾燥させずにそのまま生産されるため、極めて高い安定性を示すシリカ分散液であり、上記用途において有用である。

【0005】

ところが、上記コロイダルシリカは、その製法上、生産性において改良の余地があり、より生産性良く得られ、且つ安定性の良いシリカ分散液の開発が望まれる。

【0006】

上記要望に対して、生産性の面で、四塩化珪素を原料として酸素素炎中で燃焼させて作る乾式シリカ、珪酸ソーダを中和して作る沈澱法シリカやゲル法シリカといった、いわゆる湿式シリカ、あるいは、珪素のアルコキドを原料としてアルカリ性もしくは酸性の含水有機溶媒中で加水分解して作るゾル-ゲル法シリカが優れており、かかるシリカを使用したシリカ分散液が注目される。

【0007】

特に、乾式シリカを使用した分散液はシリカの純度においてコロイダルシリカに対して有利であり、高純度であることが要求される半導体ウェハーの研磨剤や IC の研磨剤に有用であると考えられる。

【0008】

また、沈澱法で作る湿式シリカは非常に生産性の良いシリカであり、シリカ分散液の製造を工業的に有利に実施できるものと考えられる。

Until recently, when grinding semiconductor wafer— which is represented in the silicon and in order to grind insulating layer etc in IC production process, silica dispersion is used as abrasive.

[0003]

silica dispersion it is used in addition, from until recently, paper for hard coating agent, inkjet for eyeglass lens or other plastic and coating agent, for transparency furthermore, as antiblocking agent, glass fiber or other adhesion aid, emulsion and wax or other stabilizer of various film as starting material.

[0004]

As this kind of silica dispersion, colloidal silica which designates silicon acid soda as starting material was representative.

Namely, because it synthesizes colloidal silica, in liquid phase, does not dry and is that way produced, with silica dispersion which quite shows high stability, it is useful in above-mentioned application.

[0005]

However, above-mentioned colloidal silica is a margin of improvement on the production method, in productivity, productivity is well acquired, development of the silica dispersion where at same time stability is good is desired.

[0006]

Vis-a-vis above-mentioned demand, in aspect of productivity, burnings made neutralizing dry type silica, silicon acid soda which in acid hydrogen flame with silicon tetrachloride as starting material, you called precipitation silica and gel method silica which it makes, hydrolysis doing in water containing organic solvent of alkaline or acidic with the alkoxide of so-called wet type silica, or silicon as starting material, sol-gel method silica which it makes is superior, silica dispersion which uses this silica is observed.

[0007]

Especially, dispersion which uses dry type silica in purity of silica being profitable vis-a-vis colloidal silica, is high purity and it is thought that it is useful in abrasive of semiconductor wafer— which is required and abrasive of IC.

[0008]

In addition, wet type silica which is made with precipitation with silica where productivity is very good, can think of production of silica dispersion thing which can be executed profitably in industrially.

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記乾式シリカ、湿式シリカ、或いはゾル-ゲル法シリカは、凝集状態で得られるため、これを分散性良く溶媒に分散させることが困難で、通常の方法では平均粒子径が 100nm 未満のシリカ分散液を得た報告はない。

[0010]

そのため、これらのシリカを使用して製造されるシリカ分散液は、一概に安定性が悪く、数日でシリカの沈降が起こるため、実用的ではない。

特に、湿式シリカは、シリカ生成反応時に、溶液中で析出したシリカ粒子同士が強固に結合するため、安定したシリカ分散液を得ることが困難である。

[0011]

上記乾式シリカの水分散液に関しては、特公平 5-338 号に表面シラノール基密度が  $1\text{nm}^2$  当り 0.3 個以上 3 個以下の乾式法で製造された無水ケイ酸を水系溶媒に分散させたことを特徴とする無水ケイ酸の水分散液組成物が開示されている。

これには、表面シラノール基密度を上記範囲にしなければ、粒子が沈降したり、粘度が極端に高くなったり、ゲル化したりする問題が指摘されている。

[0012]

従って、上記水分散液組成物では、該条件を満足させるため、シリカを分散前に乾燥させたり、シランカップリング剤等で表面処理しなければならず、操作が煩雑になり、生産性が悪いという問題があった。

[0013]

従って、本発明の目的は、上記の背景の中で、乾式シリカを用いて得られる保存安定性に優れたシリカ分散液及びその製造方法を提供することにある。

[0014]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, as for above-mentioned dry type silica, wet type silica, or sol-gel method silica, because it is acquired with agglomerated state, this dispersibility it disperses to solvent well being difficult, with conventional method there is not report where average particle diameter acquires silica dispersion under 100 nm.

[0010]

Because of that, using these silica, because as for silica dispersion which is produced, stability is bad unconditionally, settling of silica happens with several days, it is not a practical.

Especially, wet type silica, because at time of silica production reaction, silica particle which was precipitated in solution connects to firm, obtains the silica dispersion which is stabilized, it is difficult.

[0011]

In regard to aqueous dispersion of above-mentioned dry type silica, surface silanol group density per  $1\text{nm}^2$  dispersed anhydrous silicic acid which is produced with dry method of 0.3 or more 3 or less to aqueous solvent aqueous dispersion composition of anhydrous silicic acid which is made feature is disclosed in Japan Examined Patent Publication Hei 5-338 number.

If in this, surface silanol group density is not put in above-mentioned range, particle does settling, viscosity becomes extremely high, gelation problem which is done is pointed out.

[0012]

Therefore, with above-mentioned aqueous dispersion composition, because said condition is not satisfied, if it does not dry silica before dispersing and does not do surface treatment with such as silane coupling agent if not, operation becomes troublesome, there was a problem that productivity is bad.

[0013]

Therefore, as for objective of this invention, in above-mentioned background, it is to offer silica dispersion and its manufacturing method which are superior in storage stability which is acquired making use of dry type silica.

[0014]

[Means to Solve the Problems]

these inventors repeated diligent research in order to achieve above-mentioned objective.

その結果、上記平均粒子径が大きい前記シリカ粒子を平均粒子径が 100nm 未満にまで粉碎したシリカ分散液が、長期間の保存においてゲル化しない、保存安定性、シリカ粒子の沈降が起こらない、沈降安定性(以下、これらを単に安定性ともいう)に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

即ち、本発明は、平均粒子径 100nm 未満の粉碎乾式シリカ粒子 5~30 重量%を極性溶媒に分散してなるシリカ分散液である。

【0016】

尚、本発明において、シリカ分散液中の粉碎乾式シリカの平均粒子径は、粒度分布計によって測定したものである。

粒度分布計には各種の原理を利用したものが市販されているが、100nm 未満の粒子を正確に測定するには装置を選ぶ必要がある。

本発明において、上記平均粒子径は、遠心沈降式光透過法の粒度分布計(ブルックヘブン社製、BI-DCP)を用いて測定した重量平均粒子径である。

また、高分解能の走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いることによって、上記粒度分布計の測定結果の妥当性を確認することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明において、シリカ分散液を構成する粉碎乾式シリカ粒子としては、公知の方法により得られる乾式シリカの粉碎物が特に制限なく使用される。

尚、ここで言う粉碎とは、強固な凝集粒子よりなるシリカ粒子を砕くという意味だけではなく、緩やかな凝集粒子よりなるシリカ粒子の凝集をほぐす意味での解砕や分散をも意味する。

【0018】

上記乾式シリカは、一般に、四塩化珪素を酸素中で燃焼させて得られる。

一般的には、フュームドシリカとも称されている。

乾式シリカは製造条件を変えることにより、比表面積がおおよそ 50~500m<sup>2</sup>/g の範囲のシリカが得

As a result, average particle diameter silica dispersion which is pulverized, gelation does not do aforementioned silica particle where above-mentioned average particle diameter is large to under 100 nm at time of retaining long period, settling of storage stability, silica particle does not happen, it is superior in settling stability (Below, even stability it is these simply), discovering, this invention it reached to completion.

【0015】

Namely, this invention, dispersing pulverization dry type silica particle 5~30 weight% under average particle diameter 100 nm to polar solvent, is silica dispersion which becomes.

【0016】

Furthermore regarding to this invention, average particle diameter of pulverization dry type silica in silica dispersion is something which was measured with particle size analyzer.

Those which utilize various principle are marketed in particle size analyzer, but the particle under 100 nm is measured accurately, it is necessary to choose device.

Regarding to this invention, above-mentioned average particle diameter is weight average particle diameter which was measured making use of particle size analyzer (Brookhaven supplied, BI-DCP) of the centrifugation settling type optical transmission method.

In addition, scanning electron microscope and transmission electron microscope of high resolution are used, adequacy of measurement result of above-mentioned particle size analyzer can be verified by.

【0017】

[Embodiment of the Invention]

Regarding to this invention, as pulverization dry type silica particle which forms the silica dispersion, is acquired by known method milled product of dry type silica which it is used without especially restriction.

Furthermore pulverization referred to here not only meaning, of shattering silica particle which consists of strong aggregated particle also pulverization and dispersion in sense that cohesion of silica particle which consists of mild aggregated particle is undone are meant.

【0018】

Above-mentioned dry type silica, generally, burning in acid hydrogen flame, is acquired silicon tetrachloride.

Generally, also fumed silica is named.

As for dry type silica specific surface area silica of range of approximately 50- 500 m<sup>2</sup>/g is acquired by changing

られる。

比表面積より計算されるシリカの一次粒子径は、およそ 5~50nm の範囲であるが、通常は 1  $\mu$ m 以上の凝集体として存在している。

【0019】

乾式シリカを 100nm 未満にまで粉碎された粉碎乾式シリカ粒子としてシリカ分散液中に存在させた例は従来から無く、このような 1  $\mu$ m 程度のシリカ粒子を極性溶媒に分散したシリカ分散液は、安定性が極めて悪いという問題があった。

【0020】

本発明にあつては、該乾式シリカを原料にして平均粒子径 100nm 未満に粉碎することにより、従来にない安定性の高いシリカ分散液を得ることに成功したのである。

【0021】

かかる本発明のシリカ分散液は、平均粒子径が 100nm 未満であれば、安定性において高い効果を発揮するが、特に、該平均粒子径が 80nm 以下であることが好ましい。

【0022】

乾式シリカを原料にしたシリカ分散液は、原料が高純度であるため高純度が要求されるシリコンウェハー用研磨剤、IC 用研磨剤等の各種の研磨剤等として有用である。

【0023】

本発明において、シリカ分散液を構成する極性溶媒としては、シリカが分散し易い極性溶媒であれば特に制限はない。

かかる極性溶媒としては、水が代表的である。

水以外にもメタノールやエタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エーテル類、ケトン類などの極性溶媒が利用できるが、水と上記極性溶媒との混合溶媒であっても良い。

なお、シリカ粒子の安定性や分散性を向上させるために界面活性剤や極性溶媒等を少量添加しても良い。

【0024】

本発明のシリカ分散液中の粉碎乾式シリカの濃度は、5~30 重量%の範囲である。

【0025】

ところで、珪酸ソーダを原料としたコロイダルシリカやゾル-ゲル法によって作られたコロイダル

manufacturing condition.

primary particle diameter of silica which is calculated is range of the approximately 5 - 50 nm from specific surface area, but usually it exists as agglomerate of 1  $\mu$ m or greater.

[0019]

There was not an example which exists in silica dispersion dry type silica as the pulverization dry type silica particle which is pulverized to under 100 nm from until recently, silica dispersion which disperses silica particle of this kind of 1  $\mu$ m extent to polar solvent, had problem that stability quite is bad.

[0020]

There being a this invention, it succeeded in obtaining silica dispersion where the stability which is not former by pulverizing under average particle diameter 100 nm with the said dry type silica as starting material, is high.

[0021]

silica dispersion of this this invention, if average particle diameter is under 100 nm, shows high effect in stability, but especially, said average particle diameter is 80 nm or less, it is desirable.

[0022]

silica dispersion which designates dry type silica as starting material, because starting material is high purity, is useful as abrasive or other various abrasive etc for abrasive, IC of silicon wafer which high purity are required.

[0023]

Regarding to this invention, if it is a polar solvent which silica is easy to disperse as polar solvent which forms silica dispersion, there is not especially restriction.

As this polar solvent, water is representative.

It can utilize methanol and ethanol, isopropanol or other alcohols, ethers, ketones or other polar solvent in addition to water, but it is good even with mixed solvent of water and above-mentioned polar solvent.

Furthermore, stability and dispersibility of silica particle trace addition it is good doing boundary surfactant and polar solvent etc in order to improve.

[0024]

concentration of pulverization dry type silica in silica dispersion of this invention, is range of 5 - 30 weight%.

[0025]

By way, with colloidal silica which was made with colloidal silica and sol-gel method which designate silicon acid soda as

シリカでは、平均粒子径が 100nm 未満のものは既に知られているが、これらは一つ一つのシリカ粒子が独立したほぼ球状の均一な形状を有していることが特徴である。

これに対して、本発明のシリカ分散液は、微粒子が凝集した乾式シリカを粉砕したものであるため、該分散液中のシリカ粒子は多少いびつな凹凸のある不均一な形状が特徴である。

このような特徴ある粒子形状を活かすことによって、コロイダルシリカとは異なる用途や効果も期待できる。

【0026】

例えば、研磨材としての用途においては、研磨性において研磨速度の向上等を図ることができ有利である。

【0027】

上記シリカ分散液中のシリカが粉砕シリカであることは、高分解能の走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて粒子形状を観察することによって確認できる。

【0028】

本発明のシリカ分散液の他の性状は特に制限されないが、シリカ分散液の pH は、3~11 の範囲が一般的である。

【0029】

本発明におけるシリカ分散液は塩基性塩化アルミニウム等を使用してカチオン変性を行うことができる。

ここで、カチオン変性とは、シリカ粒子表面の少なくとも一部をシリカ以外の金属酸化物を用いて被覆することであり、この方法としては、例えば特公昭 47-26959 に示された方法を使用することができる。

このような処理を、本発明で使用する乾式シリカ原料またはシリカ分散液に施すことにより、粒子表面を正に帯電させたシリカ分散液を調製することが可能である。

上記処理は、酸性領域で行われるが、本発明のシリカ分散液は pH の変化する酸性溶液中でも安定な特性を示し、得られるシリカ分散液も安定性を持続する。

【0030】

本発明のシリカ分散液の製造方法は特に制限

starting material, average particle diameter is already known as for those under 100 nm, but these have almost had the uniform shape of spherical shape where silica particle of one-by-one becomes independent, it is a feature.

Vis-a-vis this, as for silica dispersion of this invention, because it is something which pulverizes dry type silica where fine particle coheres, as for silica particle in said dispersion nonuniform shape which has some distorted unevenness is feature.

particle form which is this kind of feature is utilized, colloidal silica you can expect also application and effect which differ with.

【0026】

Regarding application as for example abrasive, improvement etc of polishing speed is assured in polishing property it is possible and it is profitable.

【0027】

You can verify that silica in above-mentioned silica dispersion is the pulverization silica, particle form is observed making use of scanning electron microscope and transmission electron microscope of high resolution by.

【0028】

Other properties of silica dispersion of this invention especially is not restricted. As for pH of silica dispersion, range 3 - 11 is general.

【0029】

silica dispersion in this invention using basic aluminum chloride, etc does cation modified, it is possible.

Here, by fact that silica particle surface at least sheath does part the cation modified, making use of metal oxide other than silica, method which is shown in for example Japan Examined Patent Publication Sho 47-26959 as this method, can be used.

particle surface silica dispersion which is electrified in positive is manufactured is possible by administering to dry type silica starting material or silica dispersion which uses this kind of treatment, with this invention.

Above-mentioned treatment is done with acidic domain, but silica dispersion of the this invention stability shows characteristic even in acidic solution where pH changes stability persistent does also silica dispersion which is acquired.

【0030】

manufacturing method of silica dispersion of this invention



されないが、下記の方法が推奨される。

【0031】

即ち、乾式シリカ粒子を極性溶媒に分散してなるシリカスラリーを対向衝突させることによって平均粒子径 100nm 未満に粉砕することによってシリカ分散液を製造することができる。

【0032】

該シリカスラリーにおける粒子径は、平均粒子径 100nm 未満にまで粉砕可能なものであれば特に制限されず、一般に、0.2~100  $\mu$ m の範囲のものが好適に使用される。

【0033】

本発明において、シリカスラリーの対向衝突は、乾式シリカを平均粒子径 100nm 未満の大きさに粉砕させる条件が特に制限なく採用される。

かかる条件を満足する装置としては、一般に、対向衝突ジェット粉砕機と呼ばれている市販の装置が好適に使用できる。

【0034】

対向衝突ジェット粉砕機とは、基本的には、シリカスラリーを加圧することによって出口側に導き、該スラリーを 2 つの流路に分岐し、さらに流路を狭めることによって流速を加速し、対向衝突させることによって該スラリー中のシリカ凝集体を粉砕する装置である。

【0035】

このような対向衝突ジェット粉砕機を使用した粉砕条件は、機種によって各種の装置定数や効率が異なるため、あるいは用いるシリカスラリーの種類によって粉砕の効率が異なるため、一概にその処理条件を定めることはできない。

【0036】

一般には、粉砕効率は処理圧力に依存するため、処理圧力が高いほど粉砕効率も高くなる。

例えば、処理圧力は 500kgf/cm<sup>2</sup> 以上、好ましくは 800kgf/cm<sup>2</sup> 以上、さらに好ましくは 1200kgf/cm<sup>2</sup> 以上の場合、粉砕効率の高い処理が可能である。

また、対向衝突する際のシリカスラリーの衝突速度は、相対速度として 50m/秒以上、好ましくは 100m/秒以上、さらに好ましくは 150m/秒以上

especially is not restricted. Below-mentioned method is recommended.

【0031】

Namely, dispersing dry type silica particle to polar solvent, silica slurry which becomes itopposes collides with it can produce silica dispersion under average particle diameter 100 nm it pulverizes with .

【0032】

particle diameter in said silica slurry is not restricted, if they are millable ones tounder average particle diameter 100 nm, especially, generally, those of range of 0.2 - 100; $\mu$ m are used for ideal.

【0033】

Regarding to this invention, opposition collision of silica slurry condition which pulverizes dry type silica in size under average particle diameter 100 nm is adoptedwithout especially restriction.

Generally, you can use for ideal commercial device which is called theopposition impingement jet mill as device which satisfies this condition.

【0034】

Opposition impingement jet mill, it leads to outlet side in basic silica slurry ispressurized with , said slurry diverges in 2 channel, furthermoremakes channel narrow it is a device which flow rate accelerates with, pulverizes silica agglomerate in said slurry it opposes collides with.

【0035】

As for milling condition which uses this kind of opposition impingement jet mill, becausevarious device constant and efficiency differs with machine type , or because with kind of silica slurry which is used efficiency of pulverization itdifferences, it is not possible unconditionally to decide processing condition.

【0036】

Becomes generally, as for grinding efficiency because it depends on treatment pressure,also extent grinding efficiency where treatment pressure is high high.

As for for example treatment pressure when 500 kgf/cm<sup>2</sup> or more and above preferably 800 kgf/cm<sup>2</sup>,furthermore it is above preferably 1200 kgf/cm<sup>2</sup>, treatment where grinding efficiency ishigh is possible.

In addition, when opposing colliding impact velocity of silica slurry 50 m/second or more、 preferably 100 m/second or more、 furthermore is preferably 150 m/second or more as

であることが望ましい。

【0037】

なお、対向衝突ジェット粉碎機でシリカスラリーを処理する回数は、1~数十回の範囲から選ぶことができる。

【0038】

上記のようにシリカスラリーを加速したり衝突させたりする部分を構成する材料としては、材料の摩耗を抑えるためにダイヤモンドが好適に採用される。

このような装置の代表例を具体的に例示すると、ナノマイザー(株)製の商品名;ナノマイザー、マイクロフルイディクス製の商品名;マイクロフルイダイザー、及びスギノマシン製のアルティマイザーなどを挙げることができる。

上記で例示した装置はいずれも流通式であるため、出口側で取り出されたシリカ分散液は一応に粉碎、解砕または分散等の処理を受けたことになるため均一性が高い点で、超音波分散やホモジナイザー等のバッチ式とは異なり優れている。

【0039】

また、粉碎、解砕または分散処理が高効率で行われること、不純物の混入が極めて少ないこと、大量処理にも適応可能なことなど、工業的に利用するには適している。

【0040】

本発明において、シリカスラリーの濃度は、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下が好ましい。

50重量%を超えると、スラリーの流動性が極端に悪くなるため処理が困難になる傾向がある。

なお、粉碎後の平均粒子径が小さくなればなるほど、あるいはシリカスラリーの濃度が高くなればなるほどシリカスラリーの流動性が低下するため処理が困難になる。

そのような場合には、まずスラリー濃度の低い原料スラリーを本発明の方法で処理し粘度を下げた後に、徐々にシリカを添加してスラリー濃度を上げて再び本発明の方法を適用するという方法が採用できる。

【0041】

relative speed, it is desirable .

【0037】

Furthermore, it chooses number of times which treats silica slurry with the opposition impingement jet mill, from range of 1 - several tens of times it is possible .

【0038】

As description above silica slurry diamond is adopted ideally in order to hold down wear of material as material which forms portion which accelerates and/or collides.

When representative example of this kind of device is illustrated concretely, the tradename; Microfluidizer, of tradename; Nanomizer, micro sieve D. Kus make of Nanomizer Ltd. make and al T. my the— etc of Sugino machine make can be listed.

As for device which was illustrated at description above in each case because it is a flow-through type, as for silica dispersion which is removed with the outlet side because once pulverization, it means to receive pulverization or dispersion or other treatment, in point where uniformity is high, is superior unlike ultrasonic dispersing and homogenizer or other batch type.

【0039】

In addition, pulverization, pulverization or dispersing are done with the high efficiency, mixture of impurity quite is little, in order even in the large scale processing applicable, to utilize in industrially such as thing, it is suitable.

【0040】

Regarding to this invention, as for concentration of silica slurry, 50 weight % or less, preferably 30 weight % or less, furthermore preferably 20 weight % or less is desirable.

When it exceeds 50 weight%, because flow property of slurry becomes extremely bad, there is a tendency where treatment becomes difficult.

Furthermore, if average particle diameter after pulverizing becomes small, if the concentration of extent or silica slurry which becomes becomes high, because the flow property of extent silica slurry which becomes decreases treatment becomes difficult.

In that kind of case, you can adopt method that again it treats the starting material slurry where slurry concentration is low first with method of this invention and after lowering viscosity, adding silica gradually, increasing the slurry concentration, applies method of this invention.

【0041】

本発明においては、上記方法において、さらに、シリカスラリーを対向衝突させる際のシリカスラリーの pH を 8 以上、さらに好ましくは pH を 9 以上とすることによってさらに保存安定性の優れたシリカ分散液が得られることを見出した。

## 【0042】

即ち、従来の分散方法ではシリカスラリーの pH を 8 以上にして分散させても、必ずしも長期的に安定なシリカ分散液は得られなかった。

それに対して、本発明の方法を採用した場合では、シリカスラリーの pH を 8 以上としたシリカ分散液は、長時間放置しても、あるいはさらにアルカリを添加しても再凝集する現象は見られなかった。

## 【0043】

アルカリの種類は公知のものが何等制限なく使用できる。

例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドライドなどを挙げることができる。

## 【0044】

アルカリの添加量は、通常は pH メーターで pH を確認しながら少量ずつアルカリを添加すれば良い。

但し、原料乾式シリカの一次粒子径が 35nm 以下で、スラリー濃度が 10 重量%以上のシリカスラリーでは、アルカリを添加するとゲル化して pH を測定できない場合がある。

そのような場合には、シリカスラリーを対向衝突させることによって該スラリーの粘度を下げた後に pH を測定すれば良い。

## 【0045】

## 【発明の効果】

以上の説明より理解されるように、本発明の平均粒子径 100nm 未満の粉砕乾式シリカ粒子を分散してなるシリカ分散液は、長期間放置してもゲル化やシリカ粒子の沈降が起こらず、保存安定性、沈降安定性に優れたものである。

## 【0046】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら

Regarding to this invention, regarding to above-mentioned method, furthermore, silica slurry case where it opposes collides pH of silica slurry 8 or more, furthermore preferably pH is designated as 9 or greater, furthermore silica dispersion where storage stability is superior is acquired has discovered with .

## 【0042】

Namely, with conventional dispersing method dispersing pH of silica slurry, in 8 or more always stability it could not acquire silica dispersion in long term.

Vis-a-vis that, with when method of this invention is adopted, as for silica dispersion which designates pH of silica slurry as 8 or more, the lengthy standing doing even when or furthermore adding alkali, as for the phenomena which reaggregation it does it was not seen.

## 【0043】

You can use kind of alkali those of public knowledge without restriction such as what.

for example lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonia, trimethyl amine and triethylamine, tetramethyl ammonium hydride etc can be listed.

## 【0044】

If addition quantity of alkali, usually while verifying pH with the pH meter, at a time trace adds alkali, it is good.

However, primary particle diameter of starting material dry type silica being 35 nm or less, slurry concentration with the silica slurry of 10 weight % or more, when alkali is added, gelation doing, there are times when it cannot measure pH.

In that kind of case, after if lowering viscosity of said slurry the silica slurry it opposes collides with, pH is measured, it is good.

## 【0045】

## 【Effects of the Invention】

In order to understand from explanation above, dispersing the pulverization dry type silica particle under average particle diameter 100 nm of this invention, it is something where as for silica dispersion which becomes, long period leaving, settling of gelation and silica particle does not happen, is superior in storage stability, settling stability.

## 【0046】

## 【Working Example(s)】

Below, listing Working Example of this invention, you explain concretely, but the this invention is not something

制限されるものではない。

【0047】

以下の方法によって、原料の乾式シリカ及び処理したシリカ分散液を分析した。

【0048】

(比表面積) BET 式の比表面積計(島津製作所製、フローソープ II)を用いて測定した。

【0049】

(平均粒子径) 平均粒子径は、遠心沈降式光透過法の粒度分布計(ブルックヘブン社製、BI-DCP)を用いて重量平均粒子径を測定した。

また、高分解能の走査型電子顕微鏡(日本電子製、JSM-6400F)を用いて、処理したシリカ分散液中のシリカ粒子の形状と上記粒度分布計の値の妥当性を確認した。

【0050】

(保存安定性及び沈降安定性) 保存安定性は、処理したシリカ分散液がゲル化して流動性がなくなるまでの日数を調べた。

【0051】

また、沈降安定性は、1 ヶ月間静置後に生じた沈降成分を計量し、初期のシリカ分に対する重量%で示した。

【0052】

(pH の測定) 処理したシリカ分散液の pH を pH メーター(堀場製作所製、M-13)を用いて測定した。

【0053】

(粘度の測定) シリカ分散液の粘度は B 型粘度計(トキメック製、BL 型)を用いて、20 deg C で測定した。

【0054】

(表面シラノール基密度の測定) 乾式シリカを 120 deg C で 3 時間真空乾燥後、脱水したジオキサン 30ml に対して該シリカ 1g 加えて良く分散させた。

次に、25ml のガラス製三角フラスコに 0.3g の  $\text{LiAlH}_4$  と脱水したジオキサン 10ml を加えて攪拌し、さらに上記シリカ分散液 1ml を加えて、シリカの表面シラノール基と  $\text{LiAlH}_4$  とを反応させ

which is restricted with these Working Example .

【0047】

With method below, dry type silica of starting material and silica dispersion which was treated were analyzed.

【0048】

It measured making use of specific surface area meter (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make, FlowSorb II ) of (specific surface area ) BET equation.

【0049】

(average particle diameter ) average particle diameter measured weight average particle diameter making use of particle size analyzer (Brookhaven supplied, BI-DCP ) of centrifugation settling type optical transmission method.

In addition, shape of silica particle in silica dispersion which was treated making use of scanning electron microscope (JEOL make and JSM-6400F ) of high resolution, and adequacy of value of the above-mentioned particle size analyzer were verified.

【0050】

(storage stability and settling stability ) storage stability silica dispersion which was treated doing, gelation until the flow property is gone, inspected days.

【0051】

In addition, settling component which it occurs 1 month period standing later weighing it did settling stability, it showed with weight% for silica portion of initial stage.

【0052】

(Measurement of pH ) pH of silica dispersion which was treated was measured making use of pH meter (Horiba Ltd. (DB 69-053-7410 ) make, M-13 ).

【0053】

It measured viscosity of (Measurement of viscosity ) silica dispersion with 20 deg C making use of the B type viscometer (Tokimec Inc. (DB 69-053-7014 ) make, Model BL ).

【0054】

said silica 1g adding it dispersed well (Measurement of surface silanol group density ) dry type silica 3 hours vacuum drying later, vis-a-vis dioxane 30 ml which dehydration is done with 120 deg C.

Next, it agitated  $\text{LiAlH}_4$  and including dioxane 10 ml which dehydration of 0.3 g is done in glass erlenmeyer flask of 25 ml, surface silanol group and  $\text{LiAlH}_4$  of silica it reacted furthermore including above-mentioned silica dispersion 1

た。

反応によって生成した水素をガスクロマトグラフィーを用いて定量した。

表面シラノール基 1 個に対して水素分子 1 個が発生すると仮定し、別途求めておいた比表面積値を用いて、表面シラノール基密度(単位;個/nm<sup>2</sup>)を計算した。

【0055】

#### 実施例 1

5 リットルのポリ容器に乾式シリカ(トクヤマ製;レオシール QS-10、比表面積;138m<sup>2</sup>/g)360g とイオン交換水 2640g を入れて、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。

できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉碎機(ナノマイザー製;ナノマイザー、LA-31)を用いて処理圧力 700kgf/cm<sup>2</sup>、衝突相対速度 105m/秒で 3 回処理した。

なお、3 回の合計処理時間は 45 分であった。

分析の結果を表 1 に示す。

【0056】

スラリー濃度は 12 重量%、粘度は 15.8cP、平均粒子径は 78nm で、40~90nm の範囲の粒度分布の狭い多少透明感のある乳白色の均質なシリカ分散液であった。

また、ゲル化が起こるまでの日数は 13 日であったが、よく振り混ぜることによって流動性が回復するような軽いゲル化状態であった。

【0057】

なお、原料シリカと処理後のシリカを走査型電子顕微鏡で観察したところ、処理前後における一次粒子の形状の変化は特に観察されなかった。

【0058】

#### 実施例 2、3

処理圧力を 1000kgf/cm<sup>2</sup>、衝突相対速度 140m/秒及び 1300kgf/cm<sup>2</sup>、衝突相対速度 165m/秒とした以外は実施例 1 と同様にシリカスラリーをそれぞれ処理し、できたシリカ分散液を分析した。

結果を表 1 に示す。

【0059】

#### 比較例 1

ml.

hydrogen which is formed with reaction quantification was done making use of gas chromatography.

When hydrogen molecule 1 occurs vis-a-vis surface silanol group 1 assumption it did, it calculated surface silanol group density (unit; /nm<sup>2</sup>) other way making use of specific surface area which is sought.

【0055】

#### Working Example 1

dry type silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) make; Rheosil QS-10、 specific surface area;138m<sup>2</sup>/g) inserting 360 g and deionized water 2640g in poly canister of 5 liter, you stir with rod, preparatory mixing was done with .

silica slurry of paste which it is possible thrice was treated with treatment pressure 700 kgf/cm<sup>2</sup>、 collision relative speed 105 m/sec making use of opposition impingement jet mill (Nanomizer make; Nanomizer, LA-31 ).

Furthermore, total process time of thrice was 45 min.

Result of analysis is shown in Table 1.

【0056】

As for slurry concentration as for 12 wt%、 viscosity as for 15.8 cP、 average particle diameter with 78 nm, it was a uniform silica dispersion of milky white which has some transparent sense where particle size distribution of range of 40 - 90 nm is narrow.

In addition, until gelation happens, days they were 13 days, but it shakes well, flow property recovers was light gelled state with.

【0057】

Furthermore, when silica after starting material silica and treatment is observed with scanning electron microscope, especially you did not observe change of shape of primary particle in pre- and post-treatment.

【0058】

#### Working Example 2、3

treatment pressure other than making 1000 kgf/cm<sup>2</sup>、 collision relative speed 140 m/sec and 1300 kgf/cm<sup>2</sup>、 collision relative speed 165 m/sec, silica slurry was respectively treated in same way as Working Example 1, silica dispersion which it is possible was analyzed.

Result is shown in Table 1.

【0059】

#### Comparative Example 1

粉碎機にホモジナイザー(イカ製ウルトラタックス、T-25)を用いた以外は実施例 1 と同様にシリカスラリーを処理した。

なお、処理したスラリーの量は実施例 4 の 1/2 の量で、処理時間は 1 時間とした。

結果を表 1 に示すが、この方法では平均粒子径が実施例 1~3 と比較して大きく、しかも粒度分布は 50~800nm と広いものであった。

そのため保存安定性の評価も 3 日と悪かった。

#### 【0060】

以上の結果からわかるように、本発明の方法は、従来法に比べて、粒度分布が狭く平均粒子径が小さい乾式シリカ分散液を高効率で製造できることがわかった。

#### 【0061】

##### 実施例 4

乾式シリカとして、トクヤマ製;レオロシール QS-102(比表面積;205m<sup>2</sup>/g)を用い、処理圧力を 1300kgf/cm<sup>2</sup>、衝突相対速度 165m/秒とした以外は実施例 1 と同様にシリカ分散液を製造した。

分析の結果を表 1 に示す。

#### 【0062】

上記シリカ分散液は、スラリー濃度が 12 重量%、粘度が 23.5cP、平均粒子径が 44nm で 20~60nm の範囲の比較的シャープな粒度分布を持った、やや青みがかった透明感のある均質なシリカ分散液であった。

また、ゲル化が起こるまでの日数は 15 日であったが、よく振り混ぜることによって流動性が回復するような軽いゲル化状態であった。

#### 【0063】

ところで、このとき用いたシリカの表面シラノール基密度を測定したところ、4.3 個/nm<sup>2</sup>であった。

特公平 5-338 では表面シラノール基密度が 1nm<sup>2</sup> 当り 0.3 個以上 3 個以下でないと、粒子が沈降したり、粘度が極端に高くなったり、ゲル化したりする問題があると述べているが、シリカスラリーを対向衝突させることによって粉碎する本発明の方法では、表面シラノール基密度が上記

Other than using homogenizer (squid make ultra cod つくす, T-25 ) for mill, silica slurry was treated insame way as Working Example 1.

Furthermore, as for quantity of slurry which was treated at thequantity of 1/2 of Working Example 4, as for process time it made 1 hour.

Result is shown in Table 1, but with this method average particle diameter bycomparison with Working Example 1~3 large, furthermore as for particle size distribution 50 - 800 nm wide ones.

Because of that also evaluation of storage stability 3 days was bad.

#### 【0060】

As understood from result above, as for method of this invention, the particle size distribution to be narrow dry type silica dispersed liquid where average particle diameter is smallcan be produced understood with high efficiency in comparison with prior art method.

#### 【0061】

##### Working Example 4

As dry type silica, Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716 ) make; making use of Rheorosil QS-102 (specific surface area;205m<sup>2</sup>/g ), otherthan designating treatment pressure as 1300 kgf/cm<sup>2</sup>、 collision relative speed 165 m/sec, silica dispersion was produced in same way as Working Example 1.

Result of analysis is shown in Table 1.

#### 【0062】

Above-mentioned silica dispersion, slurry concentration 12 wt%、 viscosity 23.5 cP、 average particle diameter being 44 nm, range of 20 - 60 nm had sharp particle size distribution relatively, it was a uniform silica dispersion which has transparent sense which bluish applies a little.

In addition, until gelation happens, days they were 15 days, butit shakes well, flow property recovers was light gelled state with .

#### 【0063】

When surface silanol group density of silica which by way, this time is used wasmeasured, they were 4.3 /nm<sup>2</sup>.

Unless with Japan Examined Patent Publication Hei 5-338 surface silanol group density per 1 nm 2 is 0.3 or more 3 or less, particle does settling, you have expressed that viscosity becomes extremelyhigh, gelation is a problem which is done, but with method of the this invention which pulverizes silica slurry it opposes collides with , the surface silanol group

JP2003176123A

2003-6-24

範囲外であっても粘度が低く、均質なシリカ分散液が得られることがわかった。

【0064】

なお、上記シリカと同じグレードの乾式シリカで、製造直後のものや数カ月間保存したシリカなどを用い、表面シラノール基密度が  $1\sim3$  個/ $\text{nm}^2$  の範囲のものについて上記と同様にシリカ分散液を製造したが、結果は上記とほぼ同じであった。

【0065】

実施例 5

5リットルのポリ容器にイオン交換水 2615g と 1N の水酸化カリウム水溶液 25g を計り取り、混合した。

次に、乾式シリカ(トクヤマ製;レオロシール QS-10、比表面積; $138\text{m}^2/\text{g}$ )360g を上記アルカリ水溶液に投入し、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。

できたペースト状のシリカスラリーを対向衝突ジェット粉砕機(ナノマイザー製;ナノマイザー、LA-31)を用いて処理圧力  $700\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、衝突相対速度  $105\text{m}/\text{秒}$  で 3 回処理し、できたシリカ分散液を分析した。

このときのスラリー濃度は 12 重量%、粘度は  $13.2\text{cP}$  の乳白色の均質なシリカ分散液であった。

分析の結果を表 1 に示す。

【0066】

実施例 6、7

処理圧力を  $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、衝突相対速度  $140\text{m}/\text{秒}$  及び  $1300\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、衝突相対速度  $165\text{m}/\text{秒}$  とした以外は実施例 5 と同様にシリカスラリーを処理し、分析をおこなった。

結果を表 1 に示す。

【0067】

以上のように、シリカスラリーの pH を 8 以上とすることによって平均粒子径はより小さくなり、しかも保存安定性が大幅に向上することがわかった。

【0068】

比較例 2

density being above-mentioned out of range, viscosity is low, uniform silica dispersion it is acquired you understood.

【0064】

Furthermore, surface silanol group density silica dispersion was produced in same way as description above concerning those of range of  $1\sim3$  / $\text{nm}^2$  with the dry type silica of same grade as above-mentioned silica, making use of those immediately after producing and silica etc which between the several months is retained,, but result was almost same as description above.

【0065】

Working Example 5

You measured potassium hydroxide aqueous solution 25g of deionized water 2615g and 1 N in poly canister of 5 liter, mixed.

Next, dry type silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) make; Rheorosil QS-10, specific surface area; $138\text{m}^2/\text{g}$ ) it throws 360 g to above-mentioned aqueous alkali solution, stirs with rod preparatory mixing was done with.

silica slurry of paste which it is possible thrice was treated with treatment pressure  $700\text{kgf}/\text{cm}^2$ , collision relative speed  $105\text{m}/\text{sec}$  making use of opposition impingement jet mill (Nanomizer make; Nanomizer, LA-31), the silica dispersion which it is possible was analyzed.

As for slurry concentration of this time as for 12 wt%, viscosity it was a uniform silica dispersion of the milky white of  $13.2\text{cP}$ .

Result of analysis is shown in Table 1.

【0066】

Working Example 6, 7

treatment pressure other than making  $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ , collision relative speed  $140\text{m}/\text{sec}$  and  $1300\text{kgf}/\text{cm}^2$ , collision relative speed  $165\text{m}/\text{sec}$ , it treated silica slurry in same way as Working Example 5, analyzed.

Result is shown in Table 1.

【0067】

Like above, pH of silica slurry is designated as 8 or more, average particle diameter to become smaller depending upon, furthermore storage stability the greatly it improves you understood.

【0068】

Comparative Example 2

粉碎機にホモジナイザー(イカ製ウルトラタックス、T-25)を用いた以外は実施例 5 と同様にシリカスラリーを処理した。

なお、処理したスラリーの量は実施例 5 の 1/2 の量で、処理時間は 1 時間とした。

結果を表 1 に示すが、この方法では平均粒子径が実施例 5~7 と比較して大きく、しかも保存安定性も悪かった。

【0069】

比較例 3

粉碎機に超音波洗浄機(出力 200W)を用いた以外は実施例 5 と同様にシリカスラリーを処理した。

なお、処理したスラリーの量は実施例 5 の 1/10 の量で、処理時間は 1 時間とした。

結果を表 1 に示すが、この方法では平均粒子径が実施例 5~7 と比較して大きく、しかも保存安定性も悪かった。

【0070】

【表 1】

表 1

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒子径 (nm)	保存安定性 (日)	pH
実施例 1	138	78	13	4.5
実施例 2	138	69	16	4.6
実施例 3	138	53	17	4.5
比較例 1	138	212	3	4.9
実施例 4	205	44	15	3.9
実施例 5	138	64	30 以上	8.3
実施例 6	138	49	30 以上	8.3
実施例 7	138	42	30 以上	8.3
比較例 2	138	154	8	8.5
比較例 3	138	310	5	8.8

尚、沈降安定性に関しては、実施例 1~7 及び比較例 1~3 においてはいずれも 0 wt % で問題なかった。

【0071】

実施例 8~10

Other than using homogenizer (squid make ultra cod つくす, T-25) for mill, silica slurry was treated insame way as Working Example 5.

Furthermore, as for quantity of slurry which was treated at thequantity of 1/2 of Working Example 5, as for process time it made 1 hour.

Result is shown in Table 1, but with this method average particle diameter to belarge by comparison with Working Example 5~7, furthermore also storage stability wasbad.

【0069】

Comparative Example 3

Other than using ultrasonic cleaner (Output 200 W) for mill, silica slurry was treated insame way as Working Example 5.

Furthermore, as for quantity of slurry which was treated at thequantity of 1/10 of Working Example 5, as for process time it made 1 hour.

Result is shown in Table 1, but with this method average particle diameter to belarge by comparison with Working Example 5~7, furthermore also storage stability wasbad.

【0070】

[Table 1]

【0071】

Working Example 8~10



比表面積の異なる乾式シリカを用いた以外は実施例 5 と同様にシリカスラリーを処理し、分析した。

なお、1N-水酸化カリウム水溶液の量は実施例 8 では 16g、実施例 9 では 35g、実施例 10 では 65g と変えたが、スラリー濃度は 12 重量%で一定にした。

結果を表 2 に示す。

【0072】

実施例 11~12

1N-水酸化カリウム水溶液の量を 88g と 220g とした以外は実施例 10 と同様にシリカスラリーを処理し、分析した。

結果を表 2 に示す。

【0073】

以上のように、アルカリの添加量を増して、pH をより高めた方が平均粒子径が小さくなることがわかった。

【0074】

【表 2】

表 2

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒子径 (nm)	保存安定性 (日)	pH
実施例 8	87	57	30 以上	8.6
実施例 9	205	36	30 以上	8.4
実施例 10	380	21	30 以上	8.5
実施例 11	205	31	30 以上	9.4
実施例 12	205	28	30 以上	10.4

尚、沈降安定性に関しては、実施例 8 ~ 12 においてはいずれも 0 wt% で問題なかった。

Other than using dry type silica where specific surface area differs it treated the silica slurry in same way as Working Example 5, analyzed.

Furthermore, with Working Example 8 with 16 g, Working Example 9 with 35 g, Working Example 10 65 g it changed quantity of 1 N- potassium hydroxide aqueous solution, but slurry concentration with 12 wt% made fixed.

Result is shown in Table 2.

【0072】

Working Example 11~12

Quantity of 1 N- potassium hydroxide aqueous solution other than making 88 g and 220 g, it treated silica slurry in same way as Working Example 10, analyzed.

Result is shown in Table 2.

【0073】

Like above, increasing addition quantity of alkali, method which makes pH higher average particle diameter becomes small, understood.

【0074】

[Table 2]

